# This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

# **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

## IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

08-273652

(43) Date of publication of application: 18.10.1996

(51)Int.CI.

H01M 2/16 H01M 6/16

(21)Application number: 07-073774

(22)Date of filing:

30.03.1995

(71)Applicant: ASAHI DENKA KOGYO KK

(72)Inventor: AKUTSU MITSUO

**KUBOTA NAOHIRO** TOMINAGA NOBUHIDE

MASHITA NOBUYA

OYA KEIJI

### (54) NONAQUEOUS BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: TO provide a nonaqueous battery which is excellent in impregnating ability of electrolyte and has large battery capacity and on which characteristic dispersion is not caused by forming a separator of the nonaqueous battery out of thermoplastic resin by blending a specific phosphoric ester compound. CONSTITUTION: A construction material of a separator constituting a nonaqueous battery is formed of thermoplastic resin containing at least one kind of compound expressed by a formula by 0.01 to 5 wt%. In the formula, R1, R2 and R3 respectively and independently represent an alkyl group or an alkenyl group having the carbon atom number of 8 to 30. Trioctylphosphate, tridecylphosphate and trilaurilphosphate or the like are cited as a compound of the formula. High density polyethylene, low density polyethylene and straight chain low density polyethylene or the like are cited as thermoplastic resin to be used to manufacture the separator. A high quality nonaqueous battery can be stably manufactured by using this separator.

$$O = P - O - R_{\bullet}$$

$$O - R_{\bullet}$$

**LEGAL STATUS** 

[Date of request for examination]

30.08.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Dat of registration]

(9:1) 完备幹個本目後の

(以公開特許公報(A)

(4)(全期日 平成8年(1)(6)(1)(月15日

答金前求 大村式 管水頂の数 1 ロ1. (全 11 円)

(21)加油等等

修**始**47~79774

(71) LLCA CONTAINERY

1.301 Y.珠式会社

(23)出展日

下津7年(1995) 3 月30日

北京年度川区本地久?丁门 2.号35号

(72) 经历事 阿太科 安男

院主集體和 [7] 樹土 [ 日 2 智昭县 ] 記述化

内进穴定来架。

(72) 存存基本 大學山 政治 (12) 存成的制度的最高 1 日 2 年13年 。 別所能

工禁未支令针内

(72) 景明者 当本 伊秀

**校玉県鉱和北京献五丁日2番15号 加州&** 

会共気におく

**工工》十七年** 

(74) 代班人 大理卡 巩朗 修

0.4)【定動の引作】 非水塩剤

的【要約】

【目的】 電解液の含浸性に優れ、電池容量が大きく、 しかも、特性にバラツキのない非水電池を提供するこ

【構成】本発別の非水電池は、構成要素として、少なくとも正極、負極、セパレーターおよび非水電解液を有する非水電池であって、該セパレーターが下記(化1)の一般式(1)で表される化合物の少なくとも一種を0.01~5重量%含有する熱可塑性樹脂から形成されたことを特徴とする。

【化1】

0-5 k CO

(大中、別、別、別、別、日本日本、日本を見るた 実表を予禁される中のアメデルを示され にアルタナル軍をデアルト 【特許請求の範囲】

【請求項1】 構成要素として、少なくとも正極、負極、セパレーターおよび非水電解液を有する非水電池であって、該セパレーターが下記(化1)の一般式(I)

【化1】

6-3-2-1 (1)

(明中、8)。程はよび別点を支援存在改造局が起て一番をおするなる場合 使力はアルケン性基金が増しま

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、非水電池、詳しくは、 セパレーターに対する非水電解液の含浸性が優れ、電池 容量が大きく、かつ、電池電圧の大きい非水電池に関する。

[0002]

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、 一次電池および二次電池は小型、高容量化が望まれてお り、正、負活物質、電解液、電池構造等の種々の観点か ら小型、高容量化のための検討が行われている。

【0003】このような電池の小型、高容量化を達成するためにはセパレーターの選択も重要であり、電池に対するセパレーターの体積はセパレーターの厚さに比例するため、セパレーターの厚さをできるだけ薄くすることが望まれる。

【0004】従来セパレーターとして用いられていた紙、織布、ガラスマット等は強度、短絡防止等の問題から一定以上の厚さが必要であり、電池の小型化を達成する上で大きな時間となっていた。

【0005】このため、セパレーターとしてポリエチレン、ポリプロピレン等の熱可塑性樹脂製の不織布や多孔膜を用いることが提案されている。セパレーターの材質を熱可塑性樹脂とすることにより強度および揺る防止効果が大きくなり、セパレーターの厚さを薄くしても充分に実用に耐えうる特性を有しているため、電池の小型化のためには必須の存在となっている。

のためには必須の存在となっている。 【0006】しかしながら、熱可塑性樹脂製のセパレーターには電解液の含浸性に劣る欠点があり、特に、高電圧に耐える特性を有しているエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の炭酸エステル化合物を下で増か、イーブチロラクトン等の環状エステル化合物等を溶媒とした電解液を用いた場合にこの欠点が顕著に現れるため、電解液の含浸工程が複雑になるという製造工程上の問題があるばかりでなく、電解液の含浸不良による電池性能のバラツキ等の問題もあった。 で表される化合物の少なくとも一種を0.01~5<u>重</u>量 %含有する熱可塑性樹脂から形成されたことを特徴とす る非水電池。

【0007】このため、電解液に界面活性剤を添加して電解液のセパレーターに対するヌレ性を改善しようとする試みもなされているが、この場合には電池性能に与える悪髪響が大きく、実用上は満足できるものではなかった。このため、特開平2-244565号公報には、このような悪髪響を及ばさない添加剤として、有機ホスフェート、有機ホスファイトまたは有機ホスホネートと合物から選ばれた含リン化合物を電解液に添加することが、このような含リン化合物を電解液に添加した場合のヌレ性の改善効果は未だ不十分であった。しかの、含リン化合物を多量に添加した場合には、電解液の特性に悪影響を及ばすばかりでなく、含リン化合物がセパレーター表面に堆積して空隙を閉塞してしまう場合すらあり、電池性能にバラッキが大きく実用上は満足しえるものではなかった。

【0008】このため、熱可塑性樹脂製セパレーターを 用いた場合に、電池の特性に悪器響を及ぼすことなく電 解液の含浸性を改善することが強く望まれていた。

【0009】従って、本発明の目的は、電解液の含浸性に優れ、電池容量が大きく、しかも、特性にバラッキのない非水電池を提供することにある。

[0010]

【課題を解決するための手段】本発明者等は、種々検討 を重ねた結果、特定の化合物を含有せしめた熱可塑性樹脂から形成されたセパレーターを用いることによって、 上記目的を達成し得ることを知見した。

【0011】本発明は、上記知見に基づきなされたもので、構成要素として、少なくとも正極、負極、セパレーターおよび非水電解液を有する非水電池であって、該セパレーターが下記(化2)(前記(化1)と同じ)の一般式(I)で表される化合物の少なくとも一種を0.01~5重量%含有する熱可塑性樹脂から形成されたことを特徴とする非水電池を提供するものである。

[0012]

【化2】

#### (病中、別、別ならの即の数を以前に代表原子数を小多りのアルカト型 またにアルカント基を示す。)

【0013】以下、本発明の非水電池について詳述す

(0014)本発明に用いられる上記一般式(I)で表される化合物(以下、「化合物(I)」と称す)において、式中、RL RSよびPOで表される炭素原子数8~30のアルキル基またはアルケニル基としては、例えば、オクチル、イソオクチル、2ーエチルへキシル、イソノニル、デシル、イソデシル、フンデシル、ラウリル、ミリスチル、パルミチル、ステフリル、デコシル、ベヘニル、トリアコンチル、デセニル、オレイル等の直鎖または分岐のアルキル基およびアルケニル基があげられる。

【0015】従って、上記化合物(1)としては、トリオクチルホスフェート、トリデシルホスフェート、トリラウリルホスフェート、トリミリスチルホスフェート、トリパルミチルホスフェート、トリステアリルホスフェート、トリベへニルホスフェート、オクチルージステアリルホスフェート、トリオレイルホスフェート等があげられ、これらの化合物は、1種または2種以上で用いられる。

【0016】上記化合物(1)の含有量は、セパレーターを構成する熱可塑性樹脂中、0.01~5重量%、好ましくは0.05~5重量%、更に好ましくは0.2~3重量%である。上記含有量が0.01重量%未満では、添加による効果がほとんど認められず、また、5重量%を超えても、含有量に見合うだけの効果の向上が認められず無駄であるはかりでなく、数可塑性樹脂製セパレーターの発度の低下などの物性の低下を引き起こす。【0017】本等明の構成要素の一つであるセパレータの発度の低下などの物性の低下を引き起こす。ターは、上記化合物(I)の少なくとも一種を上記の含では、上記化合物(I)の少なくとも一種を上記の含では、上記化合物(I)の少なくとも一種を上記の含である。上記セパレータは、上記化合物(I)を上記数性樹脂に配合する気は、大容性物質を含する熱可塑性樹脂から製膜し、次いで水洗して水容性物質を除去して微多孔膜とする方法、熱可塑性樹脂から紡糸した後不識布とする方法等の常まとっています。

常法によって報道することができる。 【0018】上記セパレーターの製造に用いられる熱可 塑性樹脂としては、例えば、高密度ポリエチレン、ポリプロ ピレン、ポリプテンー1、ポリー3ーメチルペンテン、 エチレンープロピレン共重合体等のポリオレフィン、ポ リテトラフルオロエチレン等のフッ素系樹脂、ポリスチ レン、ポリメチルメタクリレート、ポリジメチルシロキ サン等およびこれらの混合物があげられ、特に、ポリオ レフィンが成形加工性、耐薬品性、機械的発度などの観 点から好ましい。

【0019】また、上記セパレーターは、短絡による発熱による電池内容物の噴出または爆発を防止するために、低融点熱可塑性樹脂製膜と高融点熱可塑性樹脂製膜あるいは不織布とを積層させたものなどの複層構造であってもよく、この場合には、前記化合物(I)は、複数の熱可塑性樹脂層の少なくとも一層に配合される。

【0020】本発明の非水電池におけるその他の構成要素、即ち正極、負極、非水電解液等については特に制限を受けず、従来、非水電池に用いられている種々の材料をそのまま使用することができる。

【0021】上記正極に使用される正極活物質としては、例えば、TR2 TR3 MG3 R62 Li(b)MD2 Li(b)MD2 Li(b)MD2 WEB、WEB等があげら

れる。また、上記負極に使用される負極活物質としては、例えば、リチウム、リチウム合金、炭素質材料、導電性ポリマー等があげられる。また、上記非水電解像に使用される電解質としては、例えば、LDA LEA L

解して聞い、LFR、LI、LADA、NOOL N

和、N であがあげられ、また、該非水電解なに用い
られる溶媒としては、エーテル化合物、ケトン化合物、
ニトリル化合物、ハロゲン化炭化水素化合物、カーボネート化合物、環状エステル化合物、スルホラン化合物をがあげられ、具体的には、テトラヒドロフラン、2ーメチルテトラヒドロフラン、1,4ージオキサン、アニソール、モノグライム、4ーメチルー2ーペンタノン、アルースーペンタノン、アウル、モノグライム、4ーメチルー2ーペンタノン、バタン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブリロピーンカーボネスル・ラン、メート・ファーメチルスルホラン、スーメチルスルホラン、メチルオルムアミド、ジメチルチオホルムアミド、ジメチルスルホキシド等があげられ、また、これらの複数の混合物であってもよい。

【0022】本発明の非水電池は、一次または二次電池 として使用することができ、また、その形状には特に制 限を受けず、偏平型(ボタン型)、円筒型、角型等、種 々の形状の電池として使用できる。

[0023]

【実施例】以下、実施例によって本発明をさらに詳細に 説明する。しかしながら、本発明は下記の実施例によっ て制限されるものではない。 【0024】寅施例1

BET比表面積11億/g、真密度2.13g/66の ニードルコークスをボールミルで平均粒径10μに粉砕 し、この粉末1重量部およびポリアクリロニトリルの4 %ジメルホルムアミド溶液1重量部を混合した後、厚さ 10μの銅箔の両面に75μの膜厚に製膜することによ り負極を製造した。

り負極を製造した。 【0025】また、LMDをボールミルで平均位径3 ルに粉砕した後、この粉末1重量部に対し、グラファイト0.05重量部、アセチレンブラック0.05重量部、ポリフッ化ビニリデンの2%ジメチルホルムアミド溶液1重量部を混合し、厚さ15μのアルミ箔の両面に100μの膜厚に繋膜することにより正極を製造した。

【0026】トリステアリルホスフェートを1重量%配合したポリプロピレンから製造された不織布(厚さ150μ、糸径3μ)をセパレーターとし、前記の正極および負極を用いて円筒型の電池を組み立てた。尚、電解依としては1M濃度の過塩素酸リチウムのプロピレンカー

ボネート溶液を用いて、常圧含浸法により注入した。 【0027】この電池100個を用い、1A、4.2V の定電流/定電王モードで5時間充電した後、1A定電 流で2.7Vまで放電したときの放電容量を下記(表 1)に示す。また、平均値より20%以上放電容量の少ない電池の個数をバラッキとして示した。

【0028】実施例2~9 前記化合物(1)の種類および配合量を下記(表1)に 示したように変更する他は実施例1と同様にして電池を 作成し、評価を行った

作成し、評価を行った。 【0029】出較例1~3

前記化合物(1)を配合しないセパレーターを用いた場合(比較例1)、前記化合物(1)を電解なご添加した場合(比較例2および3)についても、実施例1と同様にして電池を作成し、評価を行った。

【表1】

• 🛥	·		
a 全數 (.)	7		
	1524	:49	(#Er
としんとこし タニスフェート		1.9	, r
トリステア・タンスフェート	. i	, ,	_، ا
Fixer, Fores-F	7. 2	4	. <u>-</u>
トリステナノンテスフェート	P. 5	*	\$
F(277.1027L F	1	: 1	:
F12+7,1627++		: 1	3
1170J#627. 7		£, 1	)
トリベヘニルセフフィート	T:	1. 1	3
トリコ レインポスノ・ート		1, 1	3
1i	<u> </u>	3. i	)
トリスアでリルホスシェー・	1 2	1. 5	3
トリスフアリルキスフュー・		1.3	
	企 全 参(、)  ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	まるも(1) で変数 たまな シリスアで1キロスフェート	企会を (1)

二酸化マンガン粉末90重量部、グラファイト5重量部、ポリテトラフルオロエチレン5重量部を混練し、この正極結合剤を端部にリードタブとしてニッケル板がスポットできた。アカスランレス網上に

【0031】実施例10

ポット溶接してある250メッシュのステンレス網上に 塗布し、厚さ0・5mの正極シートを製造した。 【0032】厚さ0・2mのリチウム箔にリードタブと

してステンレス網を圧着して負極を製造した。 【0033】トリステアリルホスフェートを1重量%配合したポリエチレンから製造された微多孔膜(厚さ50 ル、平均孔径0・4μ)をセパレーターとし、上記の正極および負極を用いて、円筒型の電池を組み立てた。

尚、電解液としては1M濃度の過塩素酸リチウムのプロピレンカーボネート溶液を用いて、常圧含浸起により注入した。

【0034】この電池100個を用い、1A定電流で 1.5Vまで放電したときの放電容量を下記(表2)に 示す。また、平均値より20%以上放電容量の少ない電 池の個数をバラツキとして示した。

【0035】実施例11~13 前記化合物(1)の種類を下記(表2)に示すように変更する他は実施例10と同様にして電池を作成し、評価

を行った。 【0036】比較例4~5

前記化合物(1)を配合しないセパレーターを用いた場合(比較例4)、前記化合物(1)を電解をに添加した場合(比較例5)についても、実施例10と同様にして電池を作成し、評価を行った。

[0037]

【表2】

E 2 2 (1)	adt Rex	対象が整	
prest, to be a first to a five-f		4.	
現金元ミミ トリラクジャルステル ・	7:	8.	7
お他交上で トラベルニルセスフェート	<u>:</u>	1 .	3
表面引して トラミレイルホスフェー・	•	4. 7	1
田野岡 4 福し		). )	; ;
299 5 1424141427=F		5. 4.	<u> </u>

【0038】上記(表1) および(表2)に示した結果 から以下のことが明らかである。前記化合物(I)を含有する熱可塑性制能から形成されたセパレーターを用い 月9の窓門室田別局から形成されたセパレーターを用いた場合(実施例1~13)には、電池容量が大きく、また、性能のバラツキもほとんど認められない。これに対し、前記化合物(I)を配合しない場合(比較例1および4)には、電池容量が著しく小さく、また、前記化合物(I)を電解夜に配合した場合(比較例2,3および5)には、電池容量は改善されるものの、性能のバラツ

キが大きく、高品質の非水電池を安定的に製造すること ができない。 【0039】

【発明の効果】本発明の非水電池は、特定のリン酸エス テル化合物を配合した熱可塑性樹脂から形成されたセパ レーターを用いたもので、電解液の含浸性に優れ、電池 容量が大きく、しかも、特性にバラッキのないものであ

フロントページの続き

(Q発明者 真下 伸弥 埼玉県)新市白幡五丁目2番号 旭電化 工業株式会社内

(Q発明者 大矢 桂二 埼玉県浦和市白幡五丁目2番6号 旭電化 工業株式会社内